

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 589 432 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93115272.2**

(51) Int. Cl.⁵: **C01F 7/02**

(22) Anmeldetag: **22.09.93**

(30) Priorität: **23.09.92 DE 4231874**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.03.94 Patentblatt 94/13

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB

(71) Anmelder: **MARTINSWERK G.m.b.H., für
chemische und metallurgische Produktion
Kölner Strasse 110
D-50127 Bergheim(DE)**

(72) Erfinder: **Brown, Neil, Dr.
Bussard-Strasse 37
D-50127 Bergheim/Erft(DE)
Erfinder: van Peij, Detlef
Am Pützbach 11
D-50181 Bedburg(DE)**

(74) Vertreter: **Weinhold, Peter, Dr.
Patentanwälte Dr. V. Schmied-Kowarzik
Dipl.-Ing. G. Dannenberg
Dr. P. Weinhold
Dr. D. Gudel
Dipl.-Ing. S. Schubert
Dr. P.
Barz
Siegfriedstrasse 8
D-80803 München (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung eines Aluminiumhydroxids $Al(OH)_3$ mit abgerundeter Kornoberfläche.**

(57) Es wird ein neues Verfahren zur Herstellung eines Aluminiumhydroxids mit abgerundeter Kornoberfläche beschrieben, worin eine aus dem Bayer-Prozess stammende Lauge bestimmter Zusammensetzung mit einem Aluminiumhydroxid mit bestimmter Kornverteilung angeimpft und ausgerührt wird. Das nach dem neuen Prozess erhaltene Aluminiumhydroxid ist besonders geeignet für die Flammfestausrüstung von Kunststoffen.

EP 0 589 432 A1

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung eines Aluminiumhydroxids ($\text{Al}(\text{OH})_3$) mit abgerundeter Kornoberfläche sowie flammgeschützte Kunststoffmassen, welche $\text{Al}(\text{OH})_3$ als Füllstoff enthalten.

Aluminiumhydroxid ist ein seit langem bekannter Füllstoff zur Flammfestausrüstung von polymeren Werkstoffen. Hauptsächlich wird das aus dem Bayer-Prozess anfallende $\text{Al}(\text{OH})_3$ direkt oder gegebenenfalls nach einem Mahlvorgang als Füllstoff eingesetzt. Die Kornoberflächen dieser Hydroxide sind aber sehr unregelmässig, scharfkantig und zerklüftet und bewirken dadurch eine raue Oberfläche bei den entsprechend ausgerüsteten Kunststoffformkörpern.

Bei der Einarbeitung von gemahlenem Bayer- $\text{Al}(\text{OH})_3$ in Kunststoff beobachtete man auch unvorhersehbare Viskositätsschwankungen, die erhebliche Probleme bei der Fertigung aufwarfen.

Um diesen Schwierigkeiten zu begegnen, hat man darauf versucht, die Oberfläche der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Teilchen mit Silanen zu beschichten (DE-PS 27 43 682).

Neben dem zusätzlichen Aufwand und den zusätzlichen Kosten, die durch die separate Beschichtung entstehen, sind die Verarbeitungseigenschaften des solcherart behandelten $\text{Al}(\text{OH})_3$ nach wie vor unbefriedigend.

Gemäss EP-PS 011 667 wurde dann versucht, das aus dem Bayer-Prozess resultierende $\text{Al}(\text{OH})_3$, welches als Agglomerat von Einzelkristallen vorliegt, in eine erhitze, an Aluminium untersättigte Bayer-Lauge zu überführen und über 1 bis 25 h zu rühren, worauf der Feststoff abgetrennt wird. Die ursprünglichen Agglomerate werden durch diese Behandlung an ihren Korngrenzen getrennt. Die einzelnen Primärkristalle erfahren dadurch eine Abrundung. Das resultierende abgerundete $\text{Al}(\text{OH})_3$ weist zudem praktisch keinen Feinkornanteil auf. Dieses $\text{Al}(\text{OH})_3$ zeigt ein sehr gutes Viskositätsverhalten im Kunststoff, die resultierenden Oberflächen der gefüllten Kunststoffformkörper sind zudem glatt.

Ein beträchtlicher Nachteil besteht bei diesem Verfahren aber darin, dass im ursprünglichen Bayer- $\text{Al}(\text{OH})_3$ eingeschlossene Verunreinigungen sich auf dem resultierenden $\text{Al}(\text{OH})_3$ niederschlagen, was bei der Anwendung in ungesättigten Polyesterharzen (UP-Harzen) zu Verfärbungen führt.

Gemäss EP-A 407 595 wurde vorgeschlagen, die aus dem Bayer-Prozess stammenden $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Aggregate physikalisch, z.B. durch Zentrifugieren oder durch Mahlen in einer Kugelmühle, zu desagglomerieren.

Durch die physikalische Behandlung treten aber Verletzungen der Kornoberflächen auf, die sich nachteilig auf die Verarbeitungseigenschaften im Kunststoff auswirken. Ausserdem ist eine solche

Behandlung mit einem erheblichen Aufwand verbunden.

Die Aufgabe bestand folglich darin, ein Verfahren zu entwickeln, das diese Nachteile der bekannten Verfahren ausschliesst und mit dem man in der Lage ist, ein $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit abgerundeter Oberfläche zur Verfügung zu stellen, das ausgezeichnete Verarbeitungseigenschaften im Kunststoff aufweist.

Diese Aufgabe wurde gelöst mit einem Verfahren nach Anspruch 1.

Um das im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzte $\text{Al}(\text{OH})_3$ zu erhalten, wird ein aus dem Bayer-Prozess stammendes $\text{Al}(\text{OH})_3$ auf fachmännisch übliche Weise, z.B. in einer Kugelmühle, aufgemahlen und mit einer geeigneten Siebvorrichtung klassiert.

Dieses Bayer- $\text{Al}(\text{OH})_3$ liegt ursprünglich als Agglomerat mit einer Teilchengrösse im 50%-Bereich d_{50} von 30 μm bis 100 μm , üblicherweise von 50 bis 70 μm , vor. Entsprechend weisen die Primärkristalle eine Teilchengrösse im 50%-Bereich d_{50} von 2 bis 25 μm , zweckmässig von 5 bis 25 μm , auf. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt zweckmässig zwischen 0,1 m^2/g und 0,5 m^2/g , woraus sich eine Oberflächenrauigkeit von 2 bis 6 ergibt (ausgedrückt als Quotient der gemessenen spezifischen Oberfläche nach BET und der berechneten Oberfläche unter Annahme der idealen Kugelform der Partikel).

Die Mahlung und Klassierung des Bayer- $\text{Al}(\text{OH})_3$ wird so durchgeführt, dass ein $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit folgenden Spezifikationen resultiert:

Korndurchmesser im 50%-Bereich d_{50} von 5 μm bis 25 μm ,

Korndurchmesser im 10%-Bereich d_{10} von 1,0 μm bis 4,5 μm ,

Korndurchmesser im 90%-Bereich d_{90} von 10 μm bis 50 μm ,

Spezifische Oberfläche nach BET 1 m^2/g bis 3 m^2/g ,

Oberflächenrauigkeit von 2 bis 6.

Mit diesem gemahlenen und klassierten $\text{Al}(\text{OH})_3$ wird erfindungsgemäss eine aus dem Bayer-Verfahren gewonnene Lauge, welche ein Molverhältnis Na_2O zu Al_2O_3 von 2,0 bis 2,3 aufweist, angeimpft.

Eine Lauge mit geeigneter Zusammensetzung kann beispielsweise dadurch erhalten werden, dass man eine aus dem Bayer-Prozess stammende Klarlauge (K-Lauge) von ca. 95 °C, welche einen Na_2O -Gehalt von ca. 140 g/l und einen Al_2O_3 -Gehalt von 150 g/l aufweist, mit einer nach der Auskristallisation des $\text{Al}(\text{OH})_3$ erhaltenen sogenannten P-Lauge von z.B. 45 °C, welche einen Na_2O -Gehalt von ca. 150 g/l und einen Al_2O_3 -Gehalt von ca. 85 g/l aufweist, zu gleichen Teilen mischt.

Abhängig von dem jeweiligen Mischverhältnis hat die gewonnene Lauge eine Temperatur von

45 °C bis 95 °C.

Vorzugsweise wird das Impfmateriel bei einer Temperatur der Lauge von 60 bis 75 °C zugegeben.

Die Menge an Impfmateriel hängt von der gewünschten Kornverteilung im gewünschten Produkt ab.

Zweckmässig wird das Impfmateriel in einer Menge von 25 bis 500 g/l, vorzugsweise in einer Menge von 50 bis 150 g/l, eingesetzt.

Nach Zugabe des Impfmateriels wird die Suspension ausgerührt, wobei dies bei konstanter Temperatur, durch regelmässige Abkühlung oder durch Abkühlung nach einem bestimmten Temperaturprofil erfolgen kann.

Zweckmässig erfolgt das Ausrühren solange, bis sich ein Molverhältnis Na_2O zu Al_2O_3 von 2,6 bis 3,1 eingestellt hat. In der Regel dauert dieser Vorgang 24 h bis 60 h.

Die nach dem Ausrühren erhaltene Suspension wird auf fachmännisch übliche Weise filtriert.

Das resultierende $\text{Al}(\text{OH})_3$ zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

Korndurchmesser im 50%-Bereich d_{50} von 5 μm bis 25 μm ,

Korndurchmesser im 10%-Bereich d_{10} von 1,0 μm bis 4,5 μm ,

Korndurchmesser im 90%-Bereich d_{90} von 10 μm bis 50 μm ,

Spezifische Oberfläche nach BET von 0,3 m^2/g bis 1,3 m^2/g ,

Oberflächenrauhigkeit von 1,1 bis 1,5.

Dieses nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte $\text{Al}(\text{OH})_3$ kann aufgrund seines ausgezeichneten Viskositätsverhaltens problemlos in Kunststoffe, vorzugsweise in Duroplaste, wie z.B. in ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze), eingearbeitet werden. Es können damit ausserordentlich hohe Füllgrade bei sehr gutem Eigenschaftsprofil der gefüllten Kunststoffe erreicht werden. Die Oberfläche entsprechend hergestellter Formkörper ist glatt. Nachfolgende Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen.

Beispiel 1

In einem Rührwerkszersetzter (8 m^3 Kapazität) wurden P-Lauge von 45 °C mit einem Na_2O -Gehalt von 145 g/l und einem Al_2O_3 -Gehalt von 88 g/l mit K-Lauge von 75 °C mit einem Na_2O -Gehalt von 139 g/l und einem Al_2O_3 -Gehalt von 155 g/l vermischt, wobei 5 m^3 einer Mischlauge mit einem Molverhältnis Na_2O zu Al_2O_3 von 2,01 resultierten. Diese Mischlauge wurde auf ≈ 70 °C erhitzt und mit 50 kg/m^3 eines gemahlenden Bayer- $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit d_{50} 9 - 13 μm , d_{10} 1,5 μm , d_{90} 19 μm und einer spez. Oberfläche nach BET von 2,21 m^2/g als Impfstoff versetzt. Die sich dabei einstellende Temperatur betrug 67 °C.

Der Ausrührprozess wurde nun nach folgendem Temperaturprofil gefahren: von 67 °C auf 60 °C in 12 h gekühlt, danach 36 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dieser Ausrührzeit stellte sich ein Molverhältnis Na_2O zu Al_2O_3 von 2,96 ein, welches einer Al_2O_3 -Ausbeute von 37 kg/m^3 entspricht. Die Gesamtproduktausbeute dieses Ausrührprozesses (inklusive der Impfstoffmenge) betrug 540 kg Aluminiumhydroxid. Die ausgerührte Suspension wurde über einen Bandfilter ($\approx 15 \text{ m}^2$ Filterfläche) filtriert und das Feucht-Aluminiumhydroxid über einen Kontakttrockner getrocknet.

Das resultierende $\text{Al}(\text{OH})_3$ wies einen Korndurchmesser im 50% Bereich von 8,7 μm , im 10% Bereich von 1,6 μm , im 90% Bereich von 19 μm , eine spezifische Oberfläche nach BET von 1,18 m^2/g und eine Oberflächenrauhigkeit von 1,31 auf.

Die Viskosität des a) Ausgangsproduktes, b) des erfindungsgemäss nach Beispiel 1 erhaltenen $\text{Al}(\text{OH})_3$ und c) des gemäss dem Verfahren der EP-PS 011 667 erhaltenen Produktes (Apyral 4 der Vereinigten Aluminium Werke) als Vergleich, wurden in einem Acrylharz (Modar 826 HT, ICI Acrylix) getestet.

Messbedingungen:

170 Teile $\text{Al}(\text{OH})_3$ pro 100 Teile Harz, Brookfield HBT Viskosimeter, Spindel 2, 50 rpm, 20 °C

Resultat:

a) 4000 mPaS

b) 2400 mPaS (Erfindung)

c) 2600 mPaS (Vergleich)

Der Vergleich des Weissegrads zwischen Produkt b) und c), gemessen nach DIN 53163 (Erepho, 475 nm, Standard BaS04) zeigt für

b) 91,0% (Erfindung)

c) 86,2% (Vergleich)

Beispiel 2

In einem Rührwerkszersetzter (8 m^3 Kapazität) wurden P-Lauge von 48 °C mit einem Na_2O -Gehalt von 152 g/l und einem Al_2O_3 -Gehalt von 78 g/l mit K-Lauge von 82 °C mit einem Na_2O -Gehalt von 144 g/l und einem Al_2O_3 -Gehalt von 164 g/l vermischt, wobei 5 m^3 einer Mischlauge mit einem Molverhältnis Na_2O zu Al_2O_3 von 2,02 resultierten. Diese Mischlauge wurde auf ≈ 63 °C erhitzt und mit 150 kg/m^3 eines gemahlenden Bayer- $\text{Al}(\text{OH})_3$, d_{50} 9 - 13 μm , d_{10} 1,5 μm , d_{90} 19 μm und einer spez. Oberfläche nach BET von 2,21 m^2/g als Impfstoff versetzt, wobei die sich dabei einstellende Temperatur 60 °C betrug.

Der Ausrührprozess wurde bei gleichbleibender Temperatur von 60 °C während 48 h gefahren. Nach dieser Ausrührzeit stellte sich ein Molverhältnis Na_2O zu Al_2O_3 von 3,1 ein, welches einer Al_2O_3 -Ausbeute von 37 kg/m^3 entspricht. Die Gesamtproduktausbeute dieses Ausrührprozesses (in-

klusive der Impfstoffmenge) betrug 1063 kg Aluminiumhydroxid. Die ausgerührte Suspension wurde über einen Bandfilter ($\approx 15 \text{ m}^2$ Filterfläche) filtriert und das Feucht-Aluminiumhydroxid über einen Kontakt Trockner getrocknet.

Das resultierende $\text{Al}(\text{OH})_3$ wies einen Korndurchmesser im 50% Bereich von $6,8 \text{ }\mu\text{m}$, im 10% Bereich von $1,5 \text{ }\mu\text{m}$, im 90% Bereich von $15 \text{ }\mu\text{m}$, eine spezifische Oberfläche nach BET von $1,21 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine Oberflächenrauigkeit von 1,2 auf.

Entsprechend Beispiel 1 wurde die Viskosität gemessen.

Resultat:

- a) 4000 mPaS
- b) 1600 mPaS (Erfindung)
- c) 2600 mPaS (Vergleich)

Beispiel 3

In einem Labor-Rührwerkszersetzer (10 l Kapazität) wurden P-Lauge von 42°C mit einem Na_2O -Gehalt von 148 g/l und einem Al_2O_3 -Gehalt von 101 g/l mit K-Lauge von 79°C mit einem Na_2O -Gehalt von 138 g/l und einem Al_2O_3 -Gehalt von 154 g/l vermischt, wobei 8 l einer Mischlauge mit einem Molverhältnis Na_2O zu Al_2O_3 von 2,04 resultierten. Diese Mischlauge wurde auf ca. 70°C erhitzt und mit 100 g/l eines gemahlenden Bayer- $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit d_{50} $8,26 \text{ }\mu\text{m}$, d_{10} $1,41 \text{ }\mu\text{m}$, d_{90} $19,8 \text{ }\mu\text{m}$, einer spez. Oberfläche nach BET von $2,03 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer Oberflächenrauigkeit von 2,44, als Impfstoff versetzt, wobei die sich einstellende Temperatur 67°C betrug. Der Ausrührprozess wurde nach folgendem Temperaturprofil gefahren: auf 60°C in 24 h gekühlt, danach 26 h bei dieser Temperatur gerührt; nach dieser Ausrührzeit stellte sich ein Molverhältnis Na_2O zu Al_2O_3 von 2,78 ein, welches einer Al_2O_3 -Ausbeute von $33,5 \text{ kg/m}^3$ entspricht. Die Gesamtproduktausbeute (inklusive der Impfstoffmenge) betrug 1,21 kg Aluminiumhydroxid. Die ausgerührte Suspension wurde über eine Labornutsche (ca. 500 cm^2) filtriert und in einem Trockenschrank bei 105°C getrocknet. Das resultierende $\text{Al}(\text{OH})_3$ wies einen Korndurchmesser im 50% Bereich von $8,14 \text{ }\mu\text{m}$, im 10% Bereich von $1,6 \text{ }\mu\text{m}$, im 90% Bereich von $19,6 \text{ }\mu\text{m}$, eine spez. Oberfläche nach BET von $0,89 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine Oberflächenrauigkeit von 1,21 auf.

Die Viskosität des Ausgangsproduktes a) und des b) gemäß Beispiel 3 erhaltenen Produktes wurde in einem ungesättigten Polyesterharz (Synolite W20, DSM) getestet.

Messbedingungen:

175 Teile $\text{Al}(\text{OH})_3$ pro 100 Teile Harz, Brookfield HBT Viskosimeter. Spindel 3, 5 rpm, 23°C .

Resultat:

- a) 141,6 PaS

b) 57,3 PaS

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Aluminiumhydroxids $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit abgerundeter Kornoberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass eine aus dem Bayer-Prozess gewonnene Lauge, welche ein Molverhältnis Na_2O zu Al_2O_3 von 2,0 bis 2,3 aufweist, mit einem Aluminiumhydroxid, welches einen Korndurchmesser im 50%-Bereich d_{50} von $5 \text{ }\mu\text{m}$ bis $25 \text{ }\mu\text{m}$, im 90%-Bereich d_{90} von $10 \text{ }\mu\text{m}$ bis $50 \text{ }\mu\text{m}$, im 10%-Bereich d_{10} von $1,0 \text{ }\mu\text{m}$ bis $4,5 \text{ }\mu\text{m}$, aufweist, angeimpft und danach ausgerührt wird, und anschließend der erhaltene Feststoff abfiltriert wird.
2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das zur Impfung eingesetzte Aluminiumhydroxid durch Mahlung und anschließende Klassierung eines aus dem Bayer-Prozess stammenden Aluminiumhydroxids, welches einen Korndurchmesser im 50%-Bereich d_{50} von $30 \text{ }\mu\text{m}$ bis $100 \text{ }\mu\text{m}$ aufweist, und aus Primärkristallen, welche einen Korndurchmesser im 50%-Bereich von 5 bis $25 \text{ }\mu\text{m}$ aufweisen, besteht, erhalten wird.
3. Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Temperatur der Lauge zwischen 60°C und 75°C das Impfmateri al zugegeben wird.
4. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Impfmateri al in einer Menge von 25 bis 500 g/l zugegeben wird.
5. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Animpfung das Ausrühren so lange erfolgt, bis sich ein Molverhältnis Na_2O zu Al_2O_3 von 2,6 bis 3,1 eingestellt hat.
6. Aluminiumhydroxid mit abgerundeter Kornoberfläche mit einem Korndurchmesser im 50%-Bereich d_{50} von $5 \text{ }\mu\text{m}$ bis $25 \text{ }\mu\text{m}$, im 90%-Bereich d_{90} von $10 \text{ }\mu\text{m}$ bis $50 \text{ }\mu\text{m}$ und im 10%-Bereich d_{10} von $1,0 \text{ }\mu\text{m}$ bis $4,5 \text{ }\mu\text{m}$, einer BET-Oberfläche von $0,3 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$ und einem Oberflächenrauigkeitskoeffizient von 1,1 bis 1,5, hergestellt nach einem Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 5.
7. Kunststoffmasse, Formmasse oder Formkörper auf Basis polymerer Stoffe, enthaltend Aluminiumhydroxid mit abgerundeter Kornoberfläche

gemäss Anspruch 6.

8. Verwendung eines Aluminiumhydroxids gemäss Patentanspruch 6 als flammhemmender Füllstoff in Polymeren.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 11 5272

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A,D	EP-A-0 011 667 (VEREINIGTE ALUMINIUM-WERKE AG) * Ansprüche 1-2 *	1,6	C01F7/02
A,D	EP-A-0 407 595 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) * Ansprüche 1,8 *	1,6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C01F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 14 JANUAR 1994	Prüfer CLEMENT J-P.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	